

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294625

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int. Cl. C08F 38/00

C08F 4/80

(21)Application number : 2000-111547

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY
CORP

(22)Date of filing : 13.04.2000

(72)Inventor : YASHIMA EIJI
MAEDA KATSUHIRO

(54) NEW METHOD FOR PRODUCING POLYACETYLENE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polyacetylene derivative, capable of producing a polyacetylene derivative having asymmetry discrimination power by a few process readily in a high yield, preferable in terms of economic efficiency and from the viewpoint of an environmental problem, or the like.

SOLUTION: This method for producing a polyacetylene derivative is characterized by subjecting a hydrophilic functional group-containing acetylene derivative to a polymerization reaction in the presence of both a water-soluble transition metal complex catalyst and a base in a water solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection][Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacturing method of the polyacetylene derivative characterized by for the acetylene derivative which has the functional group of a hydrophilic property aqueous being under intermediation, and carrying out a polymerization reaction under existence of a water-soluble transition metal complex catalyst and a base.

[Claim 2] The manufacturing method according to claim 1 whose water-soluble transition metal complex catalyst is a water-soluble rhodium complex compound catalyst.

[Claim 3] The manufacturing method according to claim 1 or 2 whose base is an alkali-metal hydroxide, ammonia, or amines.

[Claim 4] The manufacturing method according to claim 1 or 2 whose base is a sodium hydroxide.

[Claim 5] A manufacturing method given in any of claims 1-4 whose functional groups of a hydrophilic property are a carboxyl group, a carboxy alkyl group, a sulfonic group, a sulfoalkyl radical, or a phosphono radical they are.

[Claim 6] A manufacturing method given in any of claims 1-5 whose acetylene derivatives which have the functional group of a hydrophilic property are aryl acetylene derivatives which have the functional group of a hydrophilic property in a side chain they are.

[Claim 7] The manufacturing method according to claim 1 whose polyacetylene derivative is the salt of Pori (carboxy aryl acetylene derivative).

[Claim 8] The manufacturing method according to claim 7 whose salt of Pori (carboxy aryl acetylene derivative) is sodium salt of Pori (4-carboxyphenyl) acetylene.

[Claim 9] The chiral sensor which consists of a salt of Pori (carboxy aryl acetylene derivative) [claim 10] The chiral sensor according to claim 9 whose salt of Pori (carboxy aryl acetylene derivative) is sodium salt of acetylene (4-carboxyphenyl).

[Claim 11] The optical-resolution agent which consists of a salt of Pori (carboxy aryl acetylene derivative).

[Claim 12] The optical-resolution agent according to claim 11 whose salt of Pori (carboxy aryl acetylene derivative) is sodium salt of acetylene (4-carboxyphenyl).

[Claim 13] A manufacturing method given in any of claims 1-4 whose acetylene derivatives which have the functional group of a hydrophilic property are acetylene derivatives of the aliphatic series which has the functional group of a hydrophilic property they are.

[Claim 14] The manufacturing method according to claim 13 whose acetylene derivative of the aliphatic series which has the functional group of a hydrophilic property is a propargyl acid.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polyacetylene derivative which has the unique chiral discernment ability obtained according to the new manufacturing method of a polyacetylene derivative, and the manufacturing method concerned.

[0002]

[Description of the Prior Art] As matter which has optical dissymmetry, many things, such as what has asymmetrical carbon, and a thing which has the so-called molecular dissymmetry, are known, and these matter is widely used in the industrial world as high-performance material, such as an optical-resolution agent, a liquid crystal ingredient, a chiral sensor, and a non-linear optical material. Also in these dissymmetry molecules, the high polymer which has molecular dissymmetry attracts attention in recent years, and Pori (methacrylic-acid triphenylmethyl) (JP, 56-106907, A), an optical-activity polyacrylic acid amide derivative (JP, 56-167708, A), etc. which have the helical structure, for example and have high optical activity are known.

[0003] Moreover, this invention persons have found out that the induction circular dichroism (ICD) of a fission mold is shown to optical activity amine and amino alcohol in an organic solvent [like dimethyl sulfoxide (DMSO)] whose polymer of acetylene is previously (4-carboxyphenyl) (JP, 9-176243, A), and the use as a chiral sensor or an optical-resolution agent is expected with this unique property. However, this polymer carried out the polymerization of the triphenyl methyl ester of a corresponding monomer in the organic solvent using the rhodium catalyst, and had a problem a little at the point which needs the reaction of a multistage story for composition, such as hydrolyzing the ester group of a side chain from an acid after that. Although the approach of carrying out the polymerization of the acetylene (4-carboxyphenyl) by direct underwater from viewpoints, such as economical efficiency and an environmental problem, is desirable, a carboxylic acid like an acetic acid is often used from the former as a halt agent of the polymerization of the acetylene monomer which used the rhodium catalyst, there is also the place sake, and there is no example which carried out the polymerization of the acetylene monomer which has an acid part like a carboxylic acid using the rhodium catalyst until now. Moreover, although the example which carried out the distributed polymerization of a hydrophobic monomer like phenylacetylene underwater using the rhodium catalyst is reported, there is no example which carried out the homogeneous polymerization of the water-soluble acetylene monomer underwater.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purposes of this invention are few processes and are to offer the more desirable manufacturing method of a polyacetylene derivative also from viewpoints that the polyacetylene derivative which is high yield easily and has dissymmetry discernment ability is obtained, such as economical efficiency and an environmental problem.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete header this invention for the acetylene derivative of acetylene (4-carboxyphenyl), a propargyl acid, etc. which has the functional group of a hydrophilic property carrying out the

polymerization also of underwater for a short time by high yield according to a water-soluble rhodium catalyst under existence of a suitable base, for example, NaOH, an amine, etc., as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem.

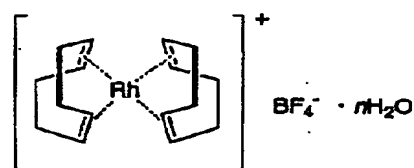
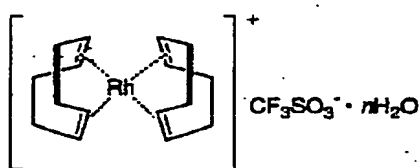
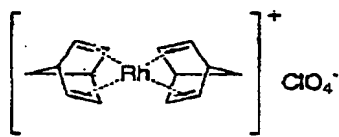
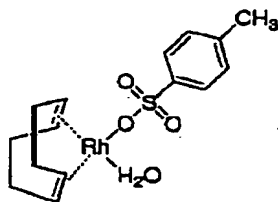
[0006] That is, this invention is invention of the manufacturing method of the polyacetylene derivative characterized by for the acetylene derivative which has the functional group of a hydrophilic property aqueous being under intermediation, and carrying out a polymerization reaction under existence of a water-soluble transition metal complex catalyst and a base. Moreover, this invention is invention of the chiral sensor which consists of a salt of Pori (carboxy aryl acetylene derivative), or an optical-resolution agent.

[0007] As a functional group of the hydrophilic property in the acetylene derivative which is used by the manufacturing method of this invention and which has the functional group of a hydrophilic property, a carboxyl group, a carboxy alkyl group, a sulfonic group, a sulfoalkyl radical, a phosphono radical, etc. are mentioned, for example. Moreover, as a carboxy alkyl group, a carboxymethyl radical, a carboxy ethyl group, a carboxy propyl group, etc. are mentioned, and a sulfo methyl group, a sulfoethyl radical, a sulfopropyl radical, a hydroxy sulfopropyl radical, etc. are mentioned as a sulfoalkyl radical. The aryl acetylene derivative which is used by the manufacturing method of this invention and which has the functional group of the **** hydrophilic property described above to the side chain as an acetylene derivative which has the functional group of a hydrophilic property, the acetylene derivative of the aliphatic series which has the above-mentioned functional group of a **** hydrophilic property, etc. are mentioned.

[0008] As an aryl group in the aryl acetylene derivative which has the functional group of a hydrophilic property in a side chain the carbon numbers 6-30, such as a phenyl group, a naphthyl group, and a phenan tolyl group, -- desirable -- the monocycle type of 6-15 -- The hetero ARIRI radical of the monocycle type of 5 which contains 1-3 nitrogen atoms, such as a ring type aromatic series radical of a condensed-ring type or a polycyclic type, and a pyridyl radical, a quinolyl radical, an oxygen atom, or a sulfur atom as a hetero atom - 8 members, a condensed-ring type, or a polycyclic type etc. is mentioned. Although there will be especially no limit that the aryl acetylene derivative which has the functional group of the **** hydrophilic property described above to the side chain of this invention should just be what the functional group of the **** hydrophilic property described above to these aryl groups has permuted if it is a location replaceable as a permutation location of the functional group of a hydrophilic property, the composite ease of carrying out etc. to the para position is desirable. These aryl groups may have a substituent other than the functional group of the above-mentioned **** hydrophilic property further, and an alkyl group, an alkoxy group, an ester group, etc. are mentioned as such a substituent. However, in order to make the hydrophilic property of the polymer of this invention hold, it is not desirable to introduce a hydrophobic substituent which bars the hydrophilic property of the polymer of this invention. As an acetylene derivative of the aliphatic series which has the functional group of a hydrophilic property, although a propargyl acid, acetylene dicarboxylic acid, etc. are mentioned as an example, it is not limited to these, for example. As a water-soluble transition metal complex catalyst used by the manufacturing method of this invention, it is transition metal complexes, such as Rh, Ru, Mo, and W, and a water-soluble thing is mentioned. Especially, as a desirable thing, a water-soluble rhodium complex compound catalyst is mentioned, and the following compound etc. is mentioned as the example, for example.

[0009]

[Formula 1]

[Rh(cod)₂]BF₄ · (nH₂O)[Rh(cod)₂]CF₃SO₃ · (nH₂O)[Rh(nbd)₂]ClO₄[Rh(cod)(tos)(H₂O)]

[0010] The inside of a formula, cod=1 and 5 cyclo-octadiene, nbd= norbornadiene, a tos= tosyl group (p-toluenesulfonyl group). If it is the base which can form the acetylene derivative which has the functional group of a hydrophilic property used by this invention as a base used by the manufacturing method of this invention, and a salt What kind of thing may be used. For example, alkali-metal hydroxides, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, For example, diethylamine, triethylamine, ethanolamine, phenyl GURISHI Norian, Although amines, such as tetramethylammonium hydroxide, hydroxylation tetraethylammonium, and hydroxylation benzyl trimethylammonium, ammonia (ammonium hydroxide), etc. are mentioned, it is not necessary to say that it is not what is limited to these. The water used as a reaction solvent is not indispensable although deionized distilled water is usually used preferably. Although especially constraint does not have reaction temperature and it can be suitably chosen from low temperature to an elevated temperature, it is usually carried out at about 20-40 degrees C, and although reaction time changes naturally also with the classes of monomer and the reaction conditions of reaction temperature and others which carry out a polymerization, it is usually several hours thru/or about dozens of hours. the polymer which extrudes and is made into the purpose according to a water-soluble organic solvent in cases, such as a salt with the polymer insoluble to an organic solvent which makes after treatment after a reaction etc. the purpose, -- a hydrophilic radical -- having -- in addition -- and in the case of a polymer insoluble in water etc., after depositing a polymer by neutralization by the acid etc. and isolating preparatively and washing this, it is sufficient for making it dry etc. to perform this according to a conventional method.

[0011] the molecular weight of the polyacetylene derivative obtained according to the manufacturing method of this invention -- a raw material monomer, the catalyst to be used, and a base -- although it changes with polymerization time amount etc., more generally still more generally, it is usually 10,000 or more 5,000 or more 3,500 or more 350 or more further again. The monomers at the time of manufacturing the polymer of this invention can be manufactured by the well-known approach. For example, when a monomer is acetylene (carboxyphenyl), after considering as the trimethylsilyl acetylene derivative which BUROMO ethyl benzoate and trimethylsilyl acetylene are made to react according to a conventional method, and corresponds, if this is hydrolyzed in an alkali water solution and a trimethylsilyl radical and an ethyl group are removed, target acetylene (carboxyphenyl) will be obtained. The polyacetylene derivative of this invention can be manufactured underwater, and has the peculiar property in which underwater shows circular dichroism to a long wavelength field, under optical activity amino acid or an optical activity amino alcohol existence, and the use as high-performance material, such as a chiral sensor, an optical-resolution agent, liquid crystal, and a non-linear optical material, is expected.

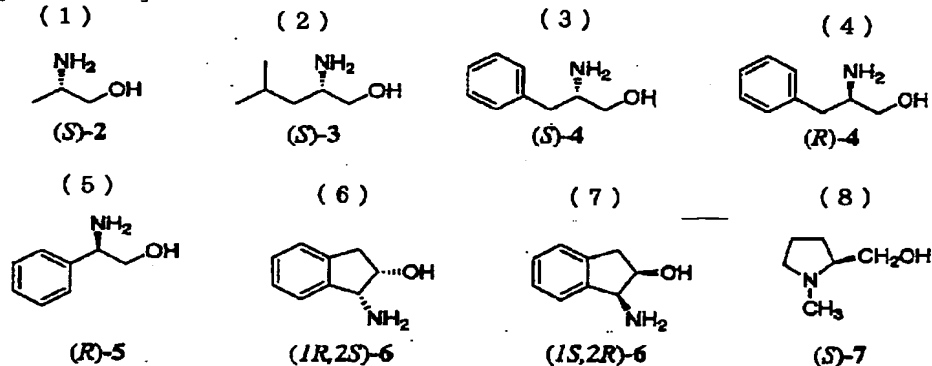
[0012] Although development of the catalyst which enables an underwater organic synthesis reaction and a polymerization reaction, and a system is actively studied within and without the country from a viewpoint of an environmental problem in recent years, there is no example which moreover compounded stereospecifically underwater the monomer which has hydrophilic radicals, such as a carboxylic-acid part, by homogeneous reaction until now. this invention persons change into carboxylate by making an activity carboxylic-acid part react with a base underwater, and it is said that a polymerization is made possible -- although it is simple, the new way of thinking is obtained, and it came to complete the new polymerization reaction of this invention. By applying this invention, it is thought that use for other various polymerizations and an organic synthesis reaction is attained.

[0013] That ICD is shown also found out this invention persons to optical activity various amino acid and amino alcohol which were obtained by doing in this way again and which the sodium salt (hereafter referred to as polymer 1-Na) of the polymer (it may be hereafter called a polymer 1) of acetylene (4-carboxyphenyl) is underwater, and are a very useful start raw material in the field of drugs development and high-performance material development. There is almost no example which detected the chirality of amino acid underwater until now, and this polymer is expected very much as an optical-resolution agent etc. as a chiral sensor underwater [, such as amino acid,] again. That is, it is the solid-state of yellow orange, and polymer 1-Na had absorption in the ultraviolet-visible region, it was meltable in water and showed the induction circular dichroism (ICD) peak of a fission mold to this field under underwater, optical activity various amines and amino alcohol, and amino acid existence. the optically active substance -- underwater -- polymer 1-Na and a salt -- forming -- therefore, a principal chain -- right and left -- either -- since the distorted helical structure was formed in the one direction, it is thought that ICD appeared.

[0014] The absorption spectrum and CD spectrum of polymer 1-Na under (R)- or (S)-phenyl ARANI Norian existence in underwater and a room temperature (about 25 degrees C) are shown in drawing 1 . (a) in drawing 1 is [CD spectrum of polymer 1-Na-(S)-phenyl ARANI Norian and (c of CD spectrum of polymer 1-Na-(R)-phenyl ARANI Norian and (b))] the absorption spectrums of polymer 1-Na-(R)-phenyl ARANI Norian.

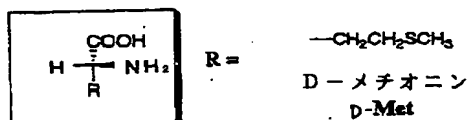
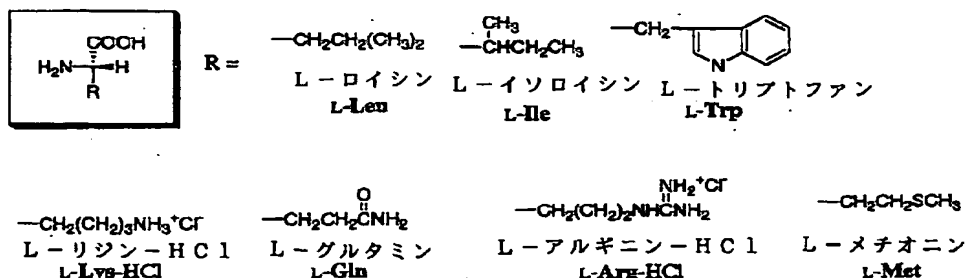
[0015] Moreover, the absorption spectrum and CD spectrum of polymer 1-Na under D- or L-methionine existence (underwater and -10 degrees C) are shown in drawing 2 . (a) in drawing 2 is [CD spectrum of a polymer 1-Na-L-methionine and (c of CD spectrum of a polymer 1-Na-D-methionine and (b))] the absorption spectrums of a polymer 1-Na-D-methionine. Furthermore, polymer 1-Na is the following type [0016].

[Formula 2]



[0017] (1) come out of and expressed Eight sorts of optical-activity amines and the following type [0018] of - (8)

[Formula 3]



[0019] (9) come out of and expressed Although ICD was similarly shown under existence of eight sorts of optical-activity amino acid of - (16), it turned out that the fission pattern of ICD changes with **** arrangement of the optically active substance to be used, and ICD of a same sign is shown if all have the same **** arrangement. If this property is used, it is possible to use ICD of polymer 1-Na as a means to expect **** arrangement of various amines or amino acid. It is under the eight above-mentioned sorts of optical-activity amines and amino alcohol existence, and the result of underwater ICD of polymer 1-Na under the eight above-mentioned sorts of optical-activity amino acid existence is collectively shown in Table 1 in Table 2.

[0020]

[Table 1]

ポリマー1-Naとアミン錯体の分裂型コットン効果の符号及びモル積円率 [θ]

実験No.	アミン	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
		符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$
1	(S)-2	+	1.07 (428)	-	3.92 (369)	+	3.57 (329)
2	(S)-3	+	0.38 (429)	-	2.02 (369)	+	2.25 (323)
3	(S)-4	+	1.40 (432)	-	18.9 (369)	+	21.4 (312)
4	(R)-4	-	1.29 (434)	+	17.5 (369)	-	20.0 (312)
5	(R)-5	-	0.49 (431)	+	3.05 (369)	-	2.45 (322)
6	(1R,2S)-6	+	1.53 (429)	-	9.97 (369)	+	8.03 (327)
7	(1S,2R)-6	-	1.47 (432)	+	10.4 (369)	-	8.20 (327)
8	(S)-7	+	1.31 (425)	-	6.64 (367)	+	6.15 (329)

[0021]

[Table 2]

ポリマー1-Naとアミノ酸錯体の分裂型 Cotton 効果の符号及びモル楕円率 [θ]

実験No.	アミノ酸	第1 Cotton		第2 Cotton		第3 Cotton	
		符号	[θ] $\times 10^{-3}$ (λ)	符号	[θ] $\times 10^{-3}$ (λ)	符号	[θ] $\times 10^{-3}$ (λ)
1	L-Leu	-	0.51 (426)	+	2.87 (369)	-	2.19 (326)
2	L-Ile	-	0.58 (429)	+	2.40 (369)	-	2.17 (329)
3	L-Trp	-	1.90 (429)	+	14.7 (370)	-	—
4 ^b	L-Lys-HCl	-	2.33 (429)	+	8.28 (371)	-	6.43 (331)
5	L-Gln	—	—	+	0.35 (367)	-	0.37 (331)
6	L-Arg-HCl	-	4.84 (428)	+	14.9 (368)	-	11.3 (331)
7	D-Met	+	1.14 (430)	-	5.44 (371)	+	5.08 (328)
8	L-Met	-	1.02 (432)	+	5.00 (371)	-	4.61 (328)

[0022] In addition, the Measuring condition of ICD in Table 1 is as follows.

Measuring condition (Table 1)

polymer 1-Na:1.0 mg/mL:6.0mmol monomeric unit chiral amine / polymer 1-Na(mole ratio):10

solvent: -- water cel length: -- 0.05cm measurement temperature: -- a room temperature (about 25 degrees C)

[theta]: Unit (degree cm²dmol⁻¹)

lambda: Unit (nm)

Moreover, the Measuring condition of ICD in Table 2 is as follows.

[0023] Measuring condition (Table 2)

A polymer 1-Na:1.0 mg/mL:6.0mmol monomeric unit chiral amine / polymer 1-Na(mole ratio):10 (however, experiment No. only the case of 4 5)

solvent: -- water cel length: -- 0.05cm measurement temperature: -10 degrees C (however, experiment No. only the case of 5 0 degree C)

[theta]: Unit (degree cm²dmol⁻¹)

lambda: Unit (nm)

[0024] In addition, although the sodium salt (hereafter referred to as polymer 2-Na) of the polymer (it may be hereafter called a polymer 2) of the propargyl acid which is the acetylene derivative of the aliphatic series which has the functional group of a hydrophilic property of that peak intensity was also weak compared with polymer 1-Na, the induction circular dichroism (ICD) peak of a fission mold was shown in this field under underwater and an optical activity amino alcohol existence.

[0025]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention more concretely, this invention is not limited to these examples.

[0026] Example 1: 250g (0.906 mols) of 4-BUOMO ethyl benzoates was made to react with 16-hour trimethylsilyl acetylene 0.19L (1.4 mols) at a room temperature the bottom of triphenyl phosphine 3.80g (14.5mmol), 4.14g [of copper iodide] (21.7mmol), and triphenyl phosphine palladium dichloride 2.54g (3.6mmol) existence, and among desiccation triethylamine (2L) under a synthetic nitrogen-gas-atmosphere mind of the synthetic (1) (4-carboxyphenyl) acetylene of Pori (4-carboxyphenyl) acetylene. The column chromatography (an eluate, an ethyl-acetate:hexane = 1:2) by silica gel refined the product, and 210g (93.9%) of corresponding trimethylsilyl acetylene derivatives was obtained. Among these, 190g (0.77 mols) was hydrolyzed in 1-N sodium-hydroxide water solution (0.97L), the trimethylsilyl radical and the ethyl group were removed, and the specified substance was obtained. Purification was performed by recrystallizing [ethanol] and 68.5g (61% of yield) of light ocher crystals was obtained. 1H NMR spectrum of the acetylene (4-carboxyphenyl) obtained by drawing 3 is shown.

[0027] (2) (4-carboxyphenyl) The polymerization polymerization of acetylene (monomer 1) was performed under nitrogen-gas-atmosphere mind using distilled water deionized to the solvent. (4-carboxyphenyl) Acetylene 0.2g (1.37mmol) was melted in the water containing NaOH (2.05mmol) of the specified quantity, the rhodium catalyst 4 of the specified quantity, for example, [Rh(cod)2] BF₄ (nH₂O) (cod=1, 5-cyclo-octadiene), and the 8mg

water solution were added there, and the polymerization was started. The mole ratios of 0.5M, a monomer, and a catalyst of monomer concentration are a [monomer] / [Rh]=200. After carrying out a polymerization at 30 degrees C for 3 hours, the ethanol of an overlarge was filled with the reaction solution, and the sodium salt (polymer 1-Na) of the polymer of the fibrous (4-carboxyphenyl) acetylene which carried out yellow orange was obtained quantitatively. After centrifugal separation's having recovered the polymer after stirring a part of obtained polymer in 1-N hydrochloric-acid water solution for 1 hour, and often washing with water, it was made to dry and the polymer (polymer 1) of acetylene (4-carboxyphenyl) was obtained quantitatively. The polymer 1 was made to react with trimethylsilyl diazomethane, it changed into corresponding methyl ester, and number average molecular weight (58,000) and molecular weight distribution (2.5) were measured with the steric exclusion chromatography (SEC) (eluate: chloroform) which makes polystyrene a correlation sample. From 1H NMR spectrum of a polymer 1, it is thought that the stereoregularity of a generation polymer is about 100% cis--tolan SODIO. Also when an amine was used as a base, the polymer of 100% cis--tolan SODIO structure was obtained. Moreover, also when a polymerization was performed in air (experiment No.2 in Table 3), the polymer of 100% cis--tolan SODIO structure was obtained by high yield. The result of having performed the polymerization using other polymerization conditions and other Rh catalysts is collectively shown in Table 3. Moreover, 60-degree C 1H NMR spectrum is shown in drawing 4 among dDMSO-6 of a polymer 1.

[0028] In addition, the polymerization conditions in Table 3 are as follows.

monomer concentration: -- a 0.5M monomer / catalyst (mole ratio): -- 200 bases / monomer (mole ratio): -- 1.5 yield shows the yield of polymer 1-Na, and the yield of the polymer 1 insoluble in the water after neutralization at experiment No.6-10 by experiment No.1-5. In addition, the polymerization of experiment No.2 is carried out among air for 48 hours.

[0029]

[Table 3]

モノマー 1 の塩基存在下、水溶性ロジウム触媒を用いた水中での重合(重合温度：30℃、重合時間：3時間)

実験No.	触媒	塩基	収率(%)	分子量 $\times 10^{-4}$	分子量分布
1	[Rh(cod) ₂][BF ₄](nH ₂ O)	NaOH	100	5.8	2.5
2	[Rh(cod) ₂][BF ₄](nH ₂ O)	NaOH	90	2.9	3.0
3	[Rh(cod) ₂][CF ₃ SO ₃](nH ₂ O)	NaOH	74	2.9	3.3
4	[Rh(nbd) ₂][ClO ₄]	NaOH	80	6.4	4.2
5	[Rh(cod)(tos)(H ₂ O)]	NaOH	80	8.5	2.1
6	[Rh(cod) ₂][BF ₄](nH ₂ O)	ジエチルアミン	85	4.0	3.4
7	[Rh(nbd) ₂][ClO ₄]	ジエチルアミン	88	16	4.9
8	[Rh(cod)(tos)(H ₂ O)]	ジエチルアミン	83	4.6	3.6
9	[Rh(cod) ₂][BF ₄](nH ₂ O)	水酸化テトラエチルアンモニウム	68	3.1	3.2
10	[Rh(cod) ₂][BF ₄](nH ₂ O)	(R)-フェニルグリシノール	95	0.9	4.1

備考： cod = 1, 5シクロオクタジエン、nbd = ノルボルナジエン

tos = トシル基 (p-トルエンシルホニル基)

[0030] Example 2: The polymerization propargyl acid of a propargyl acid (monomer 2) used what refined the commercial item by distillation. The polymerization was performed under nitrogen-gas-atmosphere mind using distilled water deionized to the solvent. 0.1ml (1.62mmol) of propargyl acids was melted in the water containing NaOH (2.43mmol) of the specified quantity, the rhodium catalyst of the specified quantity and [Rh(cod)₂][BF₄](nH₂O) (cod=1, 5-cyclo-octadiene) water solution were added there, and the polymerization was started. The mole ratios of 1.0M, a monomer, and a catalyst of monomer concentration are a [monomer] / [Rh]=100. After carrying out a polymerization at

30 degrees C for 24 hours, the ethanol of an overlarge was filled with the reaction solution, and the sodium salt (polymer 2-Na) of the fibrous poly propargyl acid which carried out yellow was obtained by high yield (71% of yield). After centrifugal separation's having recovered the polymer after 1-hour stirring and often washing a part of obtained polymer with water in 1-N hydrochloric-acid water solution, it was made to dry and the poly propargyl acid (polymer 2) was obtained quantitatively. Although measurement of the molecular weight of a generation polymer was tried from the steric exclusion chromatography (SEC) (eluate: chloroform) which a polymer 2 is made to react with trimethylsilyl diazomethane, changes into corresponding methyl ester, and makes polystyrene a correlation sample, in order that a sample might adsorb with polystyrene, calculation of exact molecular weight was difficult. From 1H NMR spectrum of polymer 2-Na, it is thought that the stereoregularity of a generation polymer is about 100% cis--tolan S01D0. Also when an amine was used as a base, the polymer was comparatively obtained by high yield. The result of having performed the polymerization using other polymerization conditions and other Rh catalysts is collectively shown in Table 4. 40-degree C 1H NMR spectrum is shown in drawing 5 among heavy water of polymer 2-Na. In addition, the polymerization conditions in Table 4 are as follows.

monomer concentration: -- a 1.0M monomer / catalyst (mole ratio): -- 100 bases / monomer (mole ratio): -- 1.5 [0031]

[Table 4]

モノマー 2 の塩基存在下、水溶性ロジウム触媒を用いた水中での重合(重合温度: 30℃、重合時間: 24時間)

実験No.	触媒	塩基	収率 (%)
1	$[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4 \cdot (n\text{H}_2\text{O})$	NaOH	71
2	$[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4 \cdot (n\text{H}_2\text{O})$	ジエチルアミン	37

[0032] Example 3: The absorption spectrum and CD spectrum under polymer 1-Na obtained in the dissymmetry discernment ability example 1 based on whorl induction and (R)-, or (S)-phenyl ARANI Norian existence were measured under the following conditions.

Measuring condition (drawing 1)

A polymer 1-Na:1.0 mg/mL:6.0mmol monomeric unit (R) or (S) phenyl ARANI Norian (60mmol) ([phenyl ARANI Norian] / [polymer 1-Na] =10 mol/mol)

solvent: -- water cel length: -- 0.05cm measurement temperature: -- a room temperature (about 25 degrees C)

Absorption spectrum: Jasco Corp. JASCO Jasco V-570CD spectrum: Corp. JASCO A J-725L measurement result is shown in drawing 1. (a) in drawing 1 is [CD spectrum of polymer 1-Na-(S)-phenyl ARANI Norian and (c of CD spectrum of polymer 1-Na-(R)-phenyl ARANI Norian and (b))] the absorption spectrums of polymer 1-Na-(R)-phenyl ARANI Norian.

[0033] Example 4: The absorption spectrum and CD spectrum under polymer 1-Na obtained in the dissymmetry discernment ability example 1 based on whorl induction and D-, or L-methionine existence were measured under the following conditions.

Measuring condition (drawing 2)

Polymer 1-Na:1.0 mg/mL:6.0mmol monomeric unit L or D-methionine 61mmol (a [methionine] / [polymer 1-Na] =10)

solvent: -- water cel length: -- 0.1cm measurement temperature: -10-degree-C absorption spectrum: -- Jasco Corp. JASCO V-570CD spectrum: -- Jasco Corp. JASCO A J-725L

measurement result is shown in drawing 2. (a) in drawing 2 is [CD spectrum of a polymer 1-Na-L-methionine and (c of CD spectrum of a polymer 1-Na-D-methionine and (b))] the absorption spectrums of a polymer 1-Na-D-methionine.

[0034] Example 5: The underwater sign and the molar ellipticity [theta] of the Cotton effect under existence of polymer 1-Na were measured about the compound of measurement versatility of the fission mold Cotton effect under the Measuring condition shown in each table. A result is shown in Tables 1-2.

[0035]

[Effect of the Invention] This invention offers the new manufacturing method of a

polyacethylene derivative, and according to the manufacturing method of this invention, since the polyacethylene derivative which are few processes, is high yield easily and has dissymmetry discernment ability, using water as a solvent is obtained, it can be said that it is a more desirable manufacturing method also from viewpoints, such as an environmental problem, also from the field of economical efficiency. Moreover, according to the manufacturing method of this invention, the polyacethylene derivative with which the polyacethylene derivative could manufacture underwater and was obtained has underwater the peculiar property in which circular dichroism is shown in a long wavelength field under optical activity amino acid or an optical activity amino alcohol existence, and the use as high-performance material, such as a chiral sensor, an optical-resolution agent, liquid crystal, and a non-linear optical material, is expected.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-294625
(P2001-294625A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 38/00		C 0 8 F 38/00	4 J 0 1 5
4/80		4/80	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-111547(P2000-111547)

(22) 出願日 平成12年4月13日(2000. 4. 13)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 八島 栄次

愛知県名古屋市千種区不老町 名古屋大学
大学院工学研究科

(72) 発明者 前田 勝浩

愛知県名古屋市千種区不老町 名古屋大学
大学院工学研究科

(74) 代理人 100102668

弁理士 佐伯 憲生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアセチレン誘導体の新規製造法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、少ない工程で、容易に且つ高収率で、不斉識別能を有するポリアセチレン誘導体を得られる、経済性の面からも、環境問題等の観点からもより好ましい、ポリアセチレン誘導体の製造法を提供することを目的とする。

【解決手段】親水性の官能基を有するアセチレン誘導体を水溶性の遷移金属錯体触媒及び塩基の存在下、水溶媒中で重合反応させることを特徴とするポリアセチレン誘導体の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 親水性の官能基を有するアセチレン誘導体を水溶性の遷移金属錯体触媒及び塩基の存在下、水溶媒中で重合反応させることを特徴とするポリアセチレン誘導体の製造法。

【請求項 2】 水溶性の遷移金属錯体触媒が水溶性のロジウム錯体触媒である請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 3】 塩基がアルカリ金属水酸化物、アンモニア又はアミン類である請求項 1 又は 2 に記載の製造法。

【請求項 4】 塩基が水酸化ナトリウムである請求項 1 又は 2 に記載の製造法。

【請求項 5】 親水性の官能基がカルボキシ基、カルボキシアルキル基、スルホン酸基、スルホアルキル基又はホスホノ基である請求項 1～4 の何れかに記載の製造法。

【請求項 6】 親水性の官能基を有するアセチレン誘導体が、側鎖に親水性の官能基を有するアリールアセチレン誘導体である請求項 1～5 の何れかに記載の製造法。

【請求項 7】 ポリアセチレン誘導体がポリ（カルボキシアリールアセチレン誘導体）の塩である請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 8】 ポリ（カルボキシアリールアセチレン誘導体）の塩がポリ（4-カルボキシフェニル）アセチレンのナトリウム塩である請求項 7 に記載の製造法。

【請求項 9】 ポリ（カルボキシアリールアセチレン誘導体）の塩からなるキラルセンサー

【請求項 10】 ポリ（カルボキシアリールアセチレン誘導体）の塩が（4-カルボキシフェニル）アセチレンのナトリウム塩である請求項 9 に記載のキラルセンサー。

【請求項 11】 ポリ（カルボキシアリールアセチレン誘導体）の塩からなる光学分割剤。

【請求項 12】 ポリ（カルボキシアリールアセチレン誘導体）の塩が（4-カルボキシフェニル）アセチレンのナトリウム塩である請求項 11 に記載の光学分割剤。

【請求項 13】 親水性の官能基を有するアセチレン誘導体が、親水性の官能基を有する脂肪族のアセチレン誘導体である請求項 1～4 の何れかに記載の製造法。

【請求項 14】 親水性の官能基を有する脂肪族のアセチレン誘導体がプロパルギル酸である請求項 13 に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアセチレン誘導体の新規な製造法と、当該製造法により得られるユニークなキラル識別能を有するポリアセチレン誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】 光学不斉を有する物質としては、不斉炭素を有するものやいわゆる分子不斉を有するものなど多

数のものが知られており、これらの物質は光学分割剤、液晶材料、キラルセンサー、非線形光学材料などの機能性材料として産業界において広く使用されている。これらの不斉分子のなかでも、分子不斉を有する高分子物質が近年注目されており、例えばらせん構造を有し高い旋光性を有するポリ（メタクリル酸トリフェニルメチル）（特開昭 56-106907 号）、光学活性ポリアクリル酸アミド誘導体（特開昭 56-167708 号）などが知られている。

【0003】 また、本発明者らは、先に（4-カルボキシフェニル）アセチレンの重合体が、ジメチルスルホキシド（DMSO）のような有機溶媒中で光学活性なアミンやアミノアルコールに対して、分裂型の誘起円二色性（ICD）を示すことを見出しており（特開平 9-176243 号）、このユニークな性質により、キラルセンサーや光学分割剤としての利用が期待されている。しかし、このポリマーは、対応するモノマーのトリフェニルメチルエステルをロジウム触媒を用いて有機溶媒中で重合し、その後、側鎖のエステル基を酸で加水分解するなど、合成に多段階の反応を必要とする点で若干問題があった。経済性、環境問題等の観点からは、（4-カルボキシフェニル）アセチレンを直接水中で重合する方法が望ましいが、しかし、酢酸のようなカルボン酸は、ロジウム触媒を用いたアセチレンモノマーの重合の停止剤として従来からよく使われており、その所為もあって、これまで、カルボン酸のような酸性部位を有するアセチレンモノマーをロジウム触媒を用いて重合した例はない。また、フェニルアセチレンのような、疎水性モノマーをロジウム触媒を用いて水中で分散重合した例は報告されているが、水溶性のアセチレンモノマーを水中で均一重合した例はない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、少ない工程で、容易に且つ高収率で、不斉識別能を有するポリアセチレン誘導体が得られる、経済性、環境問題等の観点からもより好ましい、ポリアセチレン誘導体の製造法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、適当な塩基、例えば NaOH やアミン等の存在下、（4-カルボキシフェニル）アセチレンやプロパルギル酸等の、親水性の官能基を有するアセチレン誘導体が、水溶性のロジウム触媒によって、水中でも短時間に高収率で重合することを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち、本発明は、親水性の官能基を有するアセチレン誘導体を水溶性の遷移金属錯体触媒及び塩基の存在下、水溶媒中で重合反応させることを特徴とするポリアセチレン誘導体の製造法の発明である。また、本発明は、ポリ（カルボキシアリールアセチレン誘導体）

の塩からなるキラルセンサー又は光学分割剤の発明である。

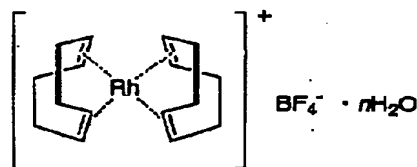
【0007】本発明の製造法で用いられる、親水性の官能基を有するアセチレン誘導体における親水性の官能基としては、例えば、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、スルホン酸基、スルホアルキル基、ホスホノ基等が挙げられる。また、カルボキシアルキル基としては、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基等が挙げられ、スルホアルキル基としては、スルホメチル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、ヒドロキシスルホプロピル基等が挙げられる。本発明の製造法で用いられる、親水性の官能基を有するアセチレン誘導体としては、側鎖に上記した如き親水性の官能基を有するアリールアセチレン誘導体や、上記した如き親水性の官能基を有する脂肪族のアセチレン誘導体等が挙げられる。

【0008】側鎖に親水性の官能基を有するアリールアセチレン誘導体におけるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基などの炭素数6～30、好ましくは6～15の単環式、縮合環式又は多環式の炭素環式芳香族基や、ピリジル基、キノリル基などの1～3個の窒素原子、酸素原子又はイオウ原子をヘテロ原子として含有する5～8員の単環式、縮合環式又は多*

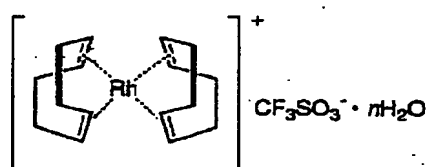
*環式のヘテロアリーリ基などが挙げられる。本発明の側鎖に上記した如き親水性の官能基を有するアリールアセチレン誘導体はこれらのアリール基に上記した如き親水性の官能基が置換しているものであればよく、親水性の官能基の置換位置としては置換可能な位置であれば特に制限はないが、合成のしやすさなどからパラ位が好ましい。これらのアリール基は上記した如き親水性の官能基の他にさらに置換基を有してもよく、このような置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、エステル基などが挙げられる。しかし、本発明のポリマーの親水性を保持させるためには、本発明のポリマーの親水性を妨げるような疎水性の置換基を導入することは好ましくない。親水性の官能基を有する脂肪族のアセチレン誘導体としては、例えば、プロパルギル酸、アセチレンジカルボン酸等が具体例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明の製造法で用いられる水溶性の遷移金属錯体触媒としては、Rh、Ru、Mo、Wなどの遷移金属錯体であって、水溶性のものが挙げられる。特に好ましいものとしては、水溶性のロジウム錯体触媒が挙げられ、その具体例としては、例えば、下記の化合物などが挙げられる。

【0009】

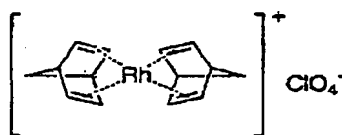
【化1】



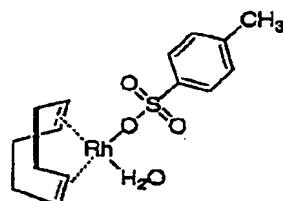
[Rh(cod)₂][BF₄](nH₂O)



[Rh(cod)₂][CF₃SO₃](nH₂O)



[Rh(nbd)₂][ClO₄]



[Rh(cod)(tos)(H₂O)]

【0010】式中、cod=1, 5シクロオクタジエン、nbd=ノルボルナジエン、tos=トシル基（p-トルエンスルホン基）。本発明の製造法で用いられる塩基としては、本発明で用いられる親水性の官能基を有するアセチレン誘導体と塩を形成しうる塩基であれば、どのようなものでも良く、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、例えばジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、フェニルグリシノール、水酸化テトラメチルアンモ

ニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム等のアミン類、アンモニア（水酸化アンモニウム）等が挙げられるが、これらに限定されるものではないことは言うまでもない。反応溶媒として用いられる水は、通常、脱イオン化した蒸留水が好ましく用いられるが、必須ではない。反応温度は、特に制約はなく低温から高温まで適宜選択し得るが、通常は20～40℃程度で行われ、反応時間は重合させるモノマーの種類や反応温度その他の反応条件によっても自

ずから異なるが、通常、数時間乃至数十時間程度である。反応後の後処理等は、例えば、目的とするポリマーが有機溶剤に不溶の塩などの場合には、水溶性有機溶剤による押し出し、また、目的とするポリマーが親水性基を有し、尚かつ水に不溶のポリマーなどの場合には、酸による中和等によりポリマーを析出させ、これを分取、洗浄した後、乾燥させる等、常法に従ってこれを行うことで足りる。

【0011】本発明の製造法により得られるポリアセチレン誘導体の分子量は、原料モノマー、使用する触媒や塩基、更にはまた、重合時間等によっても異なるが、通常350以上、一般的には、3,500以上、より一般的には5,000以上、更に一般的には10,000以上である。本発明のポリマーを製造する際のモノマー類は、公知の方法により製造することが出来る。例えば、モノマーが(カルボキシフェニル)アセチレンの場合は、プロモ安息香酸エチルとトリメチルシリルアセチレンとを常法に従って反応させて対応するトリメチルシリルアセチレン誘導体とした後、これをアルカリ水溶液中で加水分解してトリメチルシリル基とエチル基を除去すれば目的とする(カルボキシフェニル)アセチレンが得られる。本発明のポリアセチレン誘導体は水中で製造でき、光学活性なアミノ酸や光学活性なアミノアルコール存在下、水中で長波長領域に円二色性を示すという独特の性質があり、キラルセンサー、光学分割剤、液晶、非線形光学材料等の機能性材料としての利用が期待される。

【0012】近年の環境問題の観点から、水中での有機合成反応、重合反応を可能にする触媒、システムの開発は、国の内外で活発に研究されているが、カルボン酸部位等の親水性基を有するモノマーを水中で立体特異的に、しかも、均一反応で合成した例はこれまでに全くない。本発明者らは、活性なカルボン酸部位を水中で塩基と反応させることによって、カルボン酸塩に変換し、重合可能にするという、単純ではあるが新しい発想を得、本発明の新規な重合反応を完成するに到った。本発明を応用することにより、他の様々な重合、有機合成反応へ*

*の利用が可能になるものと考えられる。

【0013】本発明者らは、また、このようにして得られた、(4-カルボキシフェニル)アセチレンの重合体(以下、ポリマー1と呼ぶこともある。)のナトリウム塩(以下、ポリマー1-Naと呼ぶこともある。)が、水中で、医薬品開発、機能性材料開発の分野において極めて有用な出発原料である光学活性な様々のアミノ酸やアミノアルコールに対して、ICDを示すことも見出した。水中でアミノ酸のキラリティーを検出した例はこれまでほとんどなく、本重合体は、アミノ酸等の水中でのキラルセンサーとしてまた光学分割剤等として大いに期待される。即ち、ポリマー1-Naは、黄橙色の固体で、紫外-可視領域に吸収を有し、水に可溶であって、水中、様々の光学活性なアミンやアミノアルコール、アミノ酸存在下、この領域に分裂型の誘起円二色性(ICD)ピークを示した。光学活性体が水中でも、ポリマー1-Naと塩を形成し、そのため、主鎖が左右どちらか一方方向にねじれたらせん構造を形成したため、ICDが現れたものと考えられる。

【0014】図1に、水中、室温(約25℃)での、(R)-又は(S)-フェニルアラニン存在下でのポリマー1-Naの吸収スペクトル及びCDスペクトルを示す。図1中の(a)はポリマー1-Na-(R)-フェニルアラニンのCDスペクトル、(b)はポリマー1-Na-(S)-フェニルアラニンのCDスペクトル、(c)はポリマー1-Na-(R)-フェニルアラニンの吸収スペクトルである。

【0015】また、図2に、水中、-10℃での、D-又はL-メチオニン存在下でのポリマー1-Naの吸収スペクトル及びCDスペクトルを示す。図2中の(a)はポリマー1-Na-D-メチオニンのCDスペクトル、(b)はポリマー1-Na-L-メチオニンのCDスペクトル、(c)はポリマー1-Na-D-メチオニンの吸収スペクトルである。さらに、ポリマー1-Naは下記式

【0016】

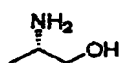
【化2】

(3)

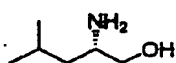
(1)

(2)

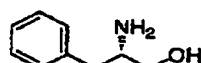
(4)



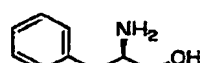
(S)-2



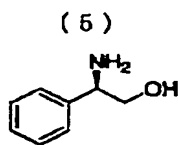
(S)-3



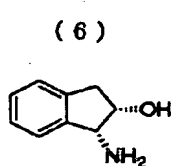
(S)-4



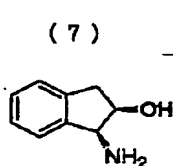
(R)-4



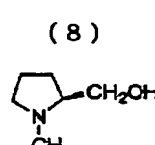
(R)-5



(1R,2S)-6



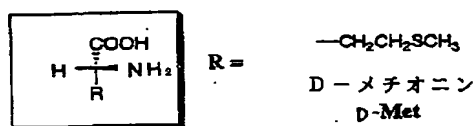
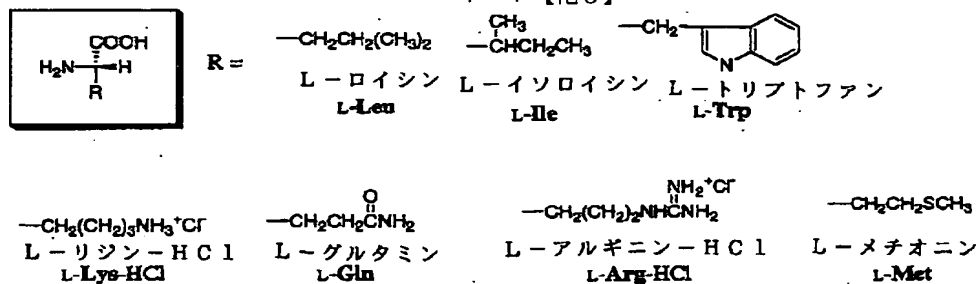
(1S,2R)-6



(S)-7

【0017】で表される(1)~(8)の8種の光学活 50 性アミンや、下記式

【0018】



【0019】で表される(9)～(16)の8種の光学活性アミノ酸の存在下でも同様にICDを示したが、ICDの分裂パターンは用いる光学活性体の絶対配置によって変化し、いずれも絶対配置が同じであれば同符号のICDを示すことが分かった。この性質を利用すると、様々のアミンやアミノ酸の絶対配置を予想する手段として、ポリマー1-NaのICDを利用することが可能で※

※ある。表1に上記8種の光学活性アミンおよびアミノアルコール存在下での、また、表2に上記8種の光学活性アミノ酸存在下でのポリマー1-Naの水中でのICDの結果をまとめて示す。

【0020】

【表1】

ポリマー1-Naとアミン錯体の分裂型コットン効果の符号及びモル楕円率[θ]

実験No.	アミン	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
		符号	[θ] × 10 ⁻³ (λ)	符号	[θ] × 10 ⁻³ (λ)	符号	[θ] × 10 ⁻³ (λ)
1	(S)-2	+	1.07 (428)	-	3.92 (369)	+	3.57 (329)
2	(S)-3	+	0.38 (429)	-	2.02 (369)	+	2.25 (323)
3	(S)-4	+	1.40 (432)	-	18.9 (369)	+	21.4 (312)
4	(R)-4	-	1.29 (434)	+	17.5 (369)	-	20.0 (312)
5	(R)-5	-	0.49 (431)	+	3.05 (369)	-	2.45 (322)
6	(1R,2S)-6	+	1.53 (429)	-	9.97 (369)	+	8.03 (327)
7	(1S,2R)-6	-	1.47 (432)	+	10.4 (369)	-	8.20 (327)
8	(S)-7	+	1.31 (425)	-	6.64 (367)	+	6.15 (329)

【0021】

【表2】

9
ポリマー1-Naとアミノ酸錯体の分裂型コットン効果の符号及びモル積円率 $[\theta]$

実験No.	アミノ酸	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
		符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$
1	L-Leu	-	0.51 (426)	+	2.87 (369)	-	2.19 (326)
2	L-Ile	-	0.58 (429)	+	2.40 (369)	-	2.17 (329)
3	L-Trp	-	1.90 (429)	+	14.7 (370)	-	—
4 ^b	L-Lys-HCl	-	2.33 (429)	+	8.28 (371)	-	6.43 (331)
5	L-Gln	—	—	+	0.35 (367)	-	0.37 (331)
6	L-Arg-HCl	-	4.84 (428)	+	14.9 (368)	-	11.3 (331)
7	D-Met	+	1.14 (430)	-	5.44 (371)	+	5.08 (328)
8	L-Met	-	1.02 (432)	+	5.00 (371)	-	4.61 (328)

【0022】なお、表1中のICDの測定条件は以下のとおりである。

測定条件(表1)

ポリマー1-Na: 1.0mg/mL: 6.0mmol
モノマー単位

キラルアミン/ポリマー1-Na(モル比): 10

溶媒: 水

セル長: 0.05cm

測定温度: 室温(約25℃)

$[\theta]$: 単位($\text{degree cm}^2 \text{dmol}^{-1}$)

λ : 単位(nm)

また、表2中のICDの測定条件は以下のとおりである。

【0023】測定条件(表2)

ポリマー1-Na: 1.0mg/mL: 6.0mmol
モノマー単位

キラルアミン/ポリマー1-Na(モル比): 10

(但し、実験No. 4の場合のみ5)

溶媒: 水

セル長: 0.05cm

測定温度: -10℃(但し、実験No. 5の場合のみ0℃)

$[\theta]$: 単位($\text{degree cm}^2 \text{dmol}^{-1}$)

λ : 単位(nm)

【0024】なお、親水性の官能基を有する脂肪族のアセチレン誘導体であるプロパルギル酸の重合体(以下、ポリマー2と呼ぶこともある。)のナトリウム塩(以下、ポリマー2-Naと呼ぶこともある。)も、そのピーク強度はポリマー1-Naと比べると弱いけれども、水中、光学活性なアミノアルコール存在下、この領域に分裂型の誘起円二色性(ICD)ピークを示した。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0026】実施例1: ポリ(4-カルボキシフェニル)アセチレンの合成

(1) (4-カルボキシフェニル)アセチレンの合成

窒素雰囲気下、4-プロモ安息香酸エチル250g(0.906mol)をトリフェニルホスフィン3.80g(14.5mmol)、ヨウ化銅4.14g(21.7mmol)及びトリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド2.54g(3.6mmol)の存在下、乾燥トリエチルアミン(2L)中、室温で16時間トリメチルシリルアセチレン0.19L(1.4mol)と反応させた。生成物をシリカゲルによるカラムクロマトグラフィー(溶離液、酢酸エチル:ヘキサン=1:2)で精製し、対応するトリメチルシリルアセチレン誘導体210g(93.9%)を得た。このうち190g(0.77mol)を1N水酸化ナトリウム水溶液(0.97L)中で加水分解してトリメチルシリル基とエチル基を除去し、目的物を得た。精製はエタノールから再結晶することにより行い、淡黄土色結晶68.5g(収率61%)を得た。図3に、得られた(4-カルボキシフェニル)アセチレンの¹H NMRスペクトルを示す。

【0027】(2) (4-カルボキシフェニル)アセチレン(モノマー1)の重合

重合は窒素雰囲気下、溶媒に脱イオン化した蒸留水を用いて行った。(4-カルボキシフェニル)アセチレン0.2g(1.37mmol)を所定量のNaOH(2.05mmol)を含む水に溶かし、そこに所定量のロジウム触媒、例えば[Rh(cod)₂]BF₄·(nH₂O)(cod=1, 5-シクロオクタジエン)8mgの水溶液を加え、重合を開始した。モノマー濃度は0.5M、モノマーと触媒のモル比は[モノマー]/[Rh]=200である。30℃で3時間重合させた後、反応溶液を大過剰のエタノールに注ぎ、黄橙色をした繊維状の(4-カルボキシフェニル)アセチレンのポリマーのナトリウム塩(ポリマー1-Na)を定量的に

得た。得られたポリマーの一部を1N塩酸水溶液中で1時間攪拌した後、遠心分離によりポリマーを回収し、水でよく洗浄した後、乾燥させ、(4-カルボキシフェニル)アセチレンのポリマー(ポリマー1)を定量的に得た。ポリマー1をトリメチルシリルジアゾメタンと反応させ、対応するメチルエステルに変換し、ポリスチレンを標準サンプルとするサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)(溶離液:クロロホルム)により数平均分子量(58,000)および分子量分布(2.5)を測定した。ポリマー1の¹H NMRスペクトルより、生成ポリマーの立体規則性はほぼ100%シーストランソイドであると思われる。塩基としてアミンを用いた場合も、100%シーストランソイド構造のポリマーが得られた。また、空気中で重合を行った場合(表3中の実験No. 2)にも、高収率で100%シーストランソイド*

*構造のポリマーが得られた。その他の重合条件およびその他のRh触媒を用いて重合を行った結果を表3にまとめて示す。また、図4にポリマー1のDMSO-d₆中、60℃での¹H NMRスペクトルを示す。

【0028】なお、表3中の重合条件は以下のとおりである。

モノマー濃度:0.5M

モノマー/触媒(モル比):200

塩基/モノマー(モル比):1.5

10 収率は、実験No. 1~5ではポリマー1-Naの収率、実験No. 6~10では中和後の、水に不溶のポリマー1の収率を示す。なお、実験No. 2は空気中、48時間重合させたものである。

【0029】

【表3】

モノマー1の塩基存在下、水溶性ロジウム触媒を用いた水中での重合(重合温度:30℃、重合時間:3時間)

実験No.	触媒	塩基	収率(%)	分子量 $\times 10^{-4}$	分子量分布
1	[Rh(cod) ₂]BF ₄ ·(nH ₂ O)	NaOH	100	5.8	2.5
2	[Rh(cod) ₂]BF ₄ ·(nH ₂ O)	NaOH	90	2.9	3.0
3	[Rh(cod) ₂]CF ₃ SO ₃ ·(nH ₂ O)	NaOH	74	2.9	3.3
4	[Rh(nbd) ₂]ClO ₄	NaOH	80	6.4	4.2
5	[Rh(cod)(tos)(H ₂ O)]	NaOH	80	3.5	2.1
6	[Rh(cod) ₂]BF ₄ ·(nH ₂ O)	ジエチルアミン	85	4.0	3.4
7	[Rh(nbd) ₂]ClO ₄	ジエチルアミン	88	16	4.9
8	[Rh(cod)(tos)(H ₂ O)]	ジエチルアミン	83	4.6	3.6
9	[Rh(cod) ₂]BF ₄ ·(nH ₂ O)	水酸化テトラエチルアンモニウム	68	3.1	3.2
10	[Rh(cod) ₂]BF ₄ ·(nH ₂ O)	(R)-フェニルグリシノール	95	0.9	4.1

備考: cod = 1, 5シクロオクタジエン、nbd = ノルボルナジエン

tos = トシル基(p-トルエンスルホニル基)

【0030】実施例2:プロパルギル酸(モノマー2)の重合

プロパルギル酸は市販品を蒸留によって精製したものを
40 用いた。重合は窒素雰囲気下、溶媒に脱イオン化した蒸留水を用いて行った。プロパルギル酸0.1ml(1.62mmol)を所定量のNaOH(2.43mmol)を含む水に溶かし、そこに所定量のロジウム触媒、[Rh(cod)₂]BF₄·(nH₂O)(cod = 1, 5シクロオクタジエン)の水溶液を加え、重合を開始した。モノマー濃度は1.0M、モノマーと触媒のモル比は[モノマー]/[Rh] = 100である。30℃で24時間重合させた後、反応溶液を大過剰のエタノールに注ぎ、黄色をした繊維状のポリプロパルギル酸のナトリウム塩(ポリマー2-Na)を高収率で得た(収

率71%)。得られたポリマーの一部を1N塩酸水溶液中で1時間攪拌後、遠心分離によりポリマーを回収し、水でよく洗浄した後、乾燥させ、ポリプロパルギル酸(ポリマー2)を定量的に得た。ポリマー2をトリメチルシリルジアゾメタンと反応させ、対応するメチルエステルに変換し、ポリスチレンを標準サンプルとするサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)(溶離液:クロロホルム)より生成ポリマーの分子量の測定を試みたが、サンプルがポリスチレンと吸着するため、正確な分子量の算出は困難であった。ポリマー2-Naの¹H NMRスペクトルより、生成ポリマーの立体規則性はほぼ100%シーストランソイドであると思われる。塩基としてアミンを用いた場合も比較的高収率でポリマーが得られた。その他の重合条件およびその他のRh触媒を用い

て重合を行った結果を表4にまとめて示す。図5に、ポリマー2-Naの重水中、40℃での¹H NMRスペクトルを示す。なお、表4中の重合条件は以下のとおりである。

モノマー濃度：1.0M

*

モノマー2の塩基存在下、水溶性ロジウム触媒を用いた水中での重合(重合温度：30℃、重合時間：24時間)

*モノマー/触媒(モル比)：100

塩基/モノマー(モル比)：1.5

【0031】

【表4】

実験No.	触媒	塩基	収率(%)
1	[Rh(cod) ₂]BF ₄ ·(nH ₂ O)	NaOH	71
2	[Rh(cod) ₂]BF ₄ ·(nH ₂ O)	ジエチルアミン	37

【0032】実施例3：らせん誘起に基づく不斉識別能
実施例1で得られたポリマー1-Na、及び(R)-又は(S)-フェニルアラニノール存在下での吸収スペクトル及びCDスペクトルを次の条件下で測定した。

測定条件(図1)

ポリマー1-Na：1.0mg/mL：6.0mmol
モノマー単位

(R)又は(S)フェニルアラニノール(60mmol)
1) ([フェニルアラニノール] / [ポリマー1-Na] = 10mol/mol)

溶媒：水

セル長：0.05cm

測定温度：室温(約25℃)

吸収スペクトル：日本分光株式会社 JASCO V-570

CDスペクトル：日本分光株式会社 JASCO J-725L

測定結果を図1に示す。図1中の(a)はポリマー1-Na-(R)-フェニルアラニノールのCDスペクトル、(b)はポリマー1-Na-(S)-フェニルアラニノールのCDスペクトル、(c)はポリマー1-Na-(R)-フェニルアラニノールの吸収スペクトルである。

【0033】実施例4：らせん誘起に基づく不斉識別能
実施例1で得られたポリマー1-Na、及びD-又はL-メチオニン存在下での吸収スペクトル及びCDスペクトルを次の条件下で測定した。

測定条件(図2)

ポリマー1-Na：1.0mg/mL：6.0mmol
モノマー単位

L又はD-メチオニン61mmol ([メチオニン] / [ポリマー1-Na] = 10)

溶媒：水

セル長：0.1cm

測定温度：-10℃

吸収スペクトル：日本分光株式会社 JASCO V-570

CDスペクトル：日本分光株式会社 JASCO J-50

725L

測定結果を図2に示す。図2中の(a)はポリマー1-Na-D-メチオニンのCDスペクトル、(b)はポリマー1-Na-L-メチオニンのCDスペクトル、(c)はポリマー1-Na-D-メチオニンの吸収スペクトルである。

【0034】実施例5：分裂型コットン効果の測定

種々の化合物についてポリマー1-Naの存在下での、水中でのコットン効果の符号及びモル楕円率[θ]を、各表に示す測定条件下で測定した。結果を表1～2に示す。

【0035】

【発明の効果】本発明は、ポリアセチレン誘導体の新規な製造法を提供するものであり、本発明の製造法によれば、水を溶媒として用い、少ない工程で、容易に且つ高収率で、不斉識別能を有するポリアセチレン誘導体を得られるので、経済性の面からも、環境問題等の観点からもより好ましい製造法であると言えることが出来る。また、本発明の製造法によればポリアセチレン誘導体が水中で製造でき、得られたポリアセチレン誘導体は光学活性なアミノ酸や光学活性なアミノアルコール存在下、水中で長波長領域に円二色性を示すという独特の性質があり、キラルセンサー、光学分割剤、液晶、非線型光学材料等の機能性材料としての利用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、(R)-又は(S)-フェニルアラニノール存在下での(4-カルボキシフェニル)アセチレンのポリマーのナトリウム塩(ポリマー1-Na)の水中、室温でのCDスペクトル及び吸収スペクトルを示す。図1中の(a)はポリマー1-Na-(R)-フェニルアラニノールのCDスペクトル、(b)はポリマー1-Na-(S)-フェニルアラニノールのCDスペクトル、(c)はポリマー1-Na-(R)-フェニルアラニノールの吸収スペクトルである。

【図2】図2は、D-又はL-メチオニン存在下でのポリマー1-Naの水中、-10℃でのCDスペクトル及び吸収スペクトルを示す。図2中の(a)はポリマー1-Na-D-メチオニンのCDスペクトル、(b)はポ

リマー1-Na-L-メチオニンのCDスペクトル、
(c)はポリマー1-Na-D-メチオニンの吸収スペクトルである。

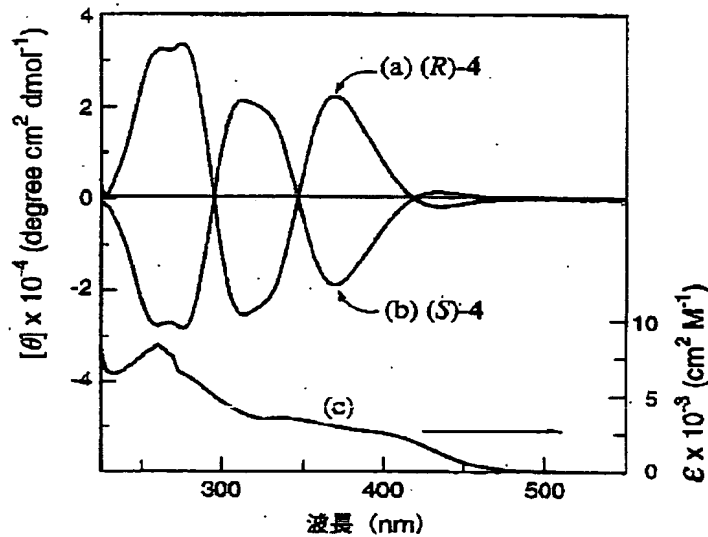
【図3】図3は、実施例1の(1)で得られた(4-カルボキシフェニル)アセチレンのDMSO中、25℃での ^1H NMRスペクトルのチャートを示す。

【図4】図4は、実施例1の(2)で得られた(4-カ*

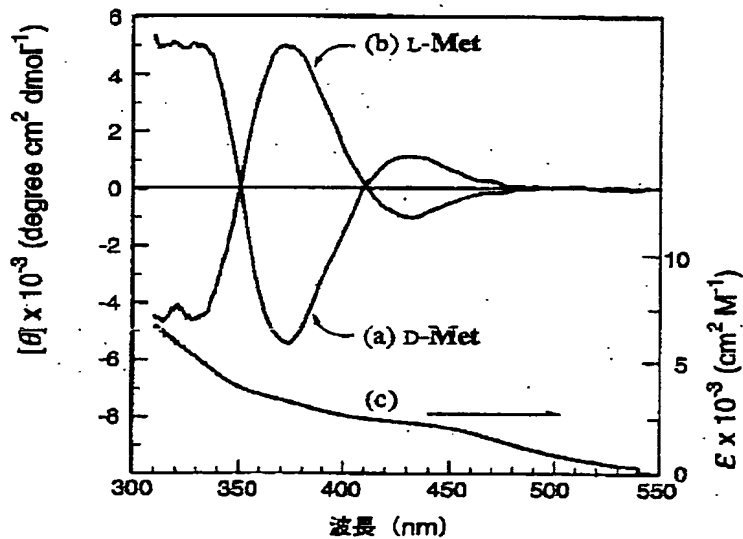
*ルボキシフェニル)アセチレンの重合体(ポリマー1)のDMSO中、60℃での ^1H NMRスペクトルのチャートを示す。

【図5】図5は、実施例2で得られたプロパルギル酸の重合体のナトリウム塩(ポリマー2-Na)の重水中、40℃での ^1H NMRスペクトルのチャートを示す。

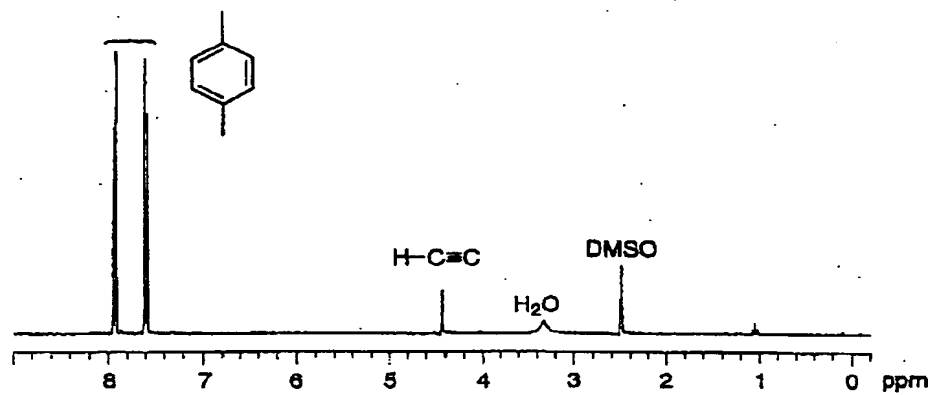
【図1】



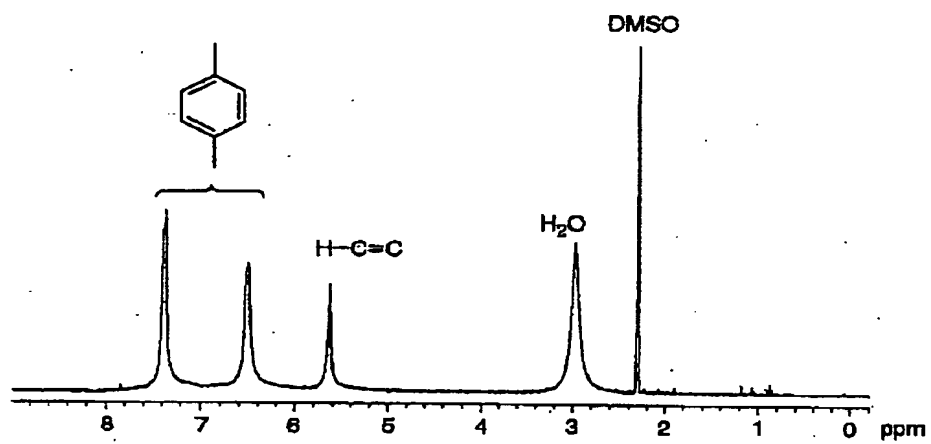
【図2】



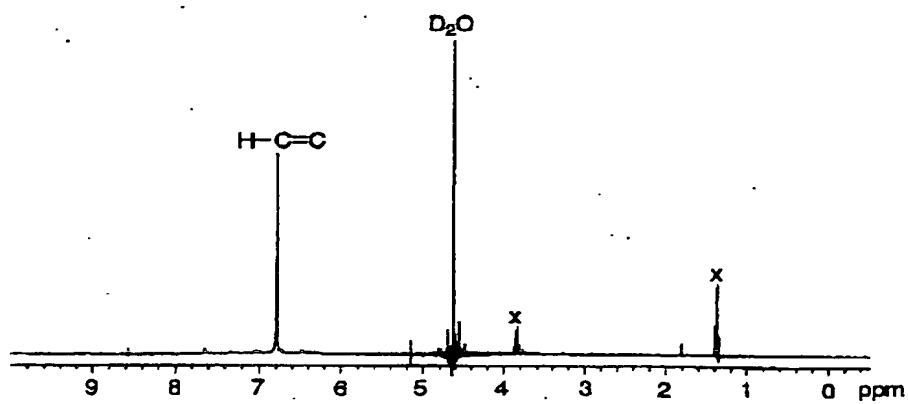
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J015 DA09 DA33
4J100 AT05P BA03P BA16P BA17P
BA56P BA64P BC43P CA01
FA08 FA19 JA32